

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-231902

(43)Date of publication of application : 19.08.1994

(51)Int.Cl.

H01C 1/14  
G01K 7/16  
G01K 7/18  
H01B 5/02  
H01C 7/00  
H01C 17/12  
H01C 17/24

(21)Application number : 05-017701

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 04.02.1993

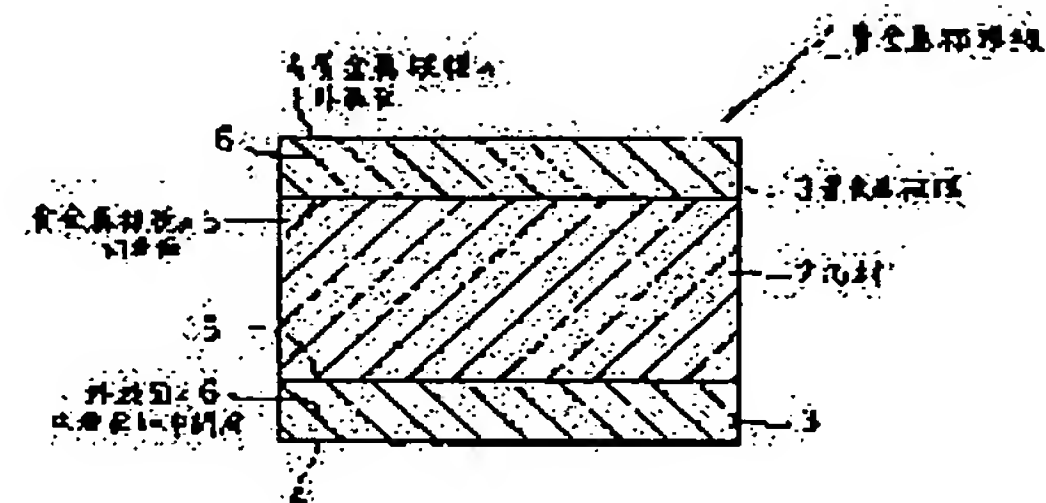
(72)Inventor : ISHIGURO FUJIO  
YAJIMA YASUHIITO

## (54) CABLE SHEATHED WITH NOBLE METAL AND RESISTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the durability of a noble metal film at high temperature by substantially preventing at least one ingredient contained in a core material from diffusing to the outside surface of the noble metal.

CONSTITUTION: A cable sheath with noble metal is arranged so as not to diffuse at least one ingredient contained in the core material 2 to the outside surface 4 of a noble metal film 3. Moreover, the core material 2 containing iron group metal such as nickel or the like is arranged so as not to diffuse at least one ingredient of these iron group metals to the outside surface 4 of the noble metal film 3. Furthermore, as the criteria of restraining diffusion, it is arranged so that the concentration of ingredients of the core material at the middle point 6 between the outside surface 4 and the inside surface 5 of the noble metal film 3 or the point 6 half the thickness of the noble metal film 3 may be 15% or under of the concentration of the ingredient within the core material 2. As the noble metal film 3, platinum, rhodium, silver, palladium, iridium, gold, or alloy of them is used. Hereby, the stability at high temperature and durability can be improved by preventing the decoloration of the noble metal film or the generation of the exfoliation.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平6－231902

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 19 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
H01C 1/14	Z	
G01K 7/16	S 9207-2F	
7/18	Z 9207-2F	
H01B 5/02	A	
H01C 7/00	D	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

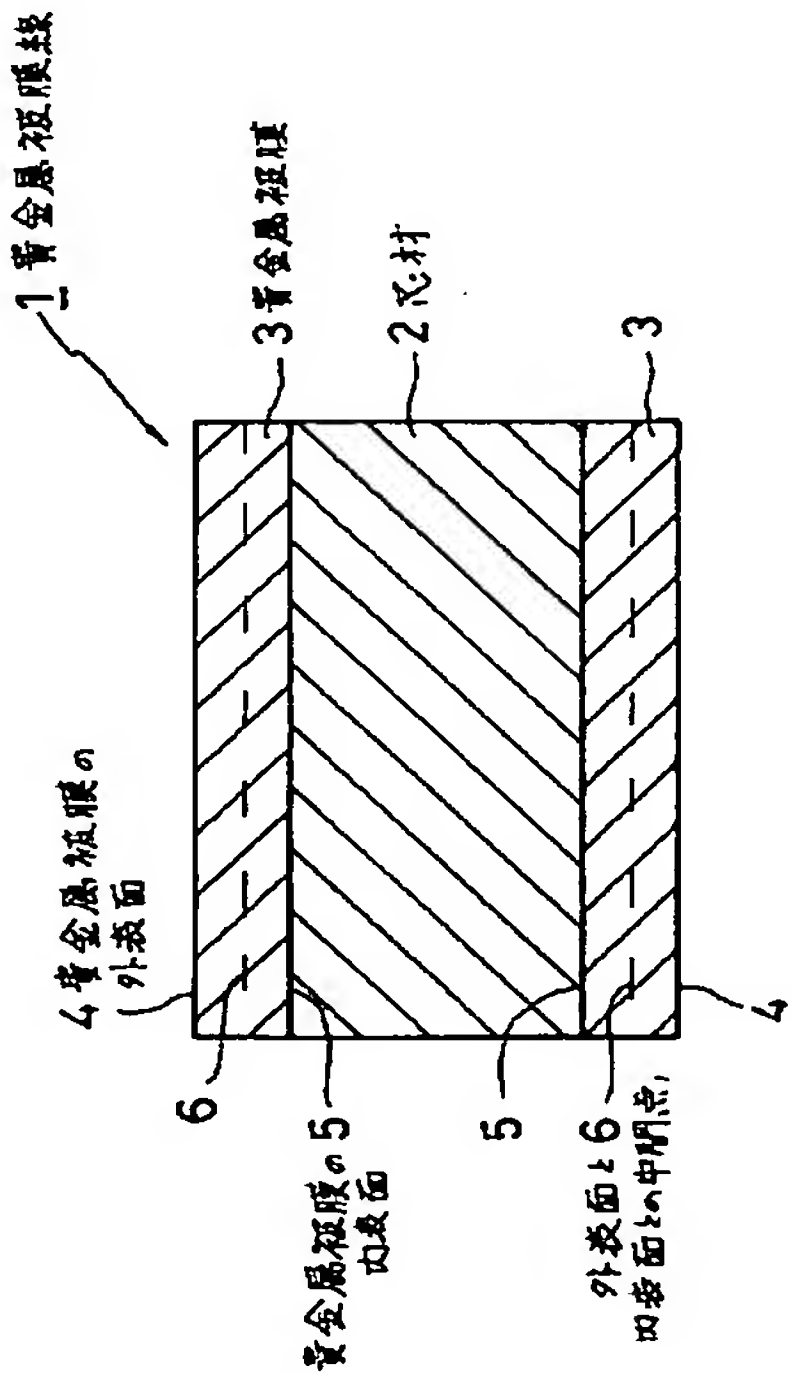
(21) 出願番号	特願平5－17701	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 56 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 2 月 4 日	(72) 発明者	石黒 不二男 愛知県名古屋市名東区高社一丁目 160 番地
		(72) 発明者	矢島 泰人 愛知県名古屋市緑区ほら貝 1 丁目 30 番地 日本ガイシほら貝社宅 A 203 号
		(74) 代理人	弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 貴金属被膜線及び抵抗体素子

(57) 【要約】

【構成】 貴金属被膜が芯材の外周に被覆する貴金属被膜線において、上記芯材に含有する少なくとも一成分を貴金属被膜の外表面にまで実質的に拡散させない貴金属被膜線及びこの貴金属被膜線をリードに用いた抵抗体素子。

【効果】 貴金属被膜の変色又は剥離を防止し、高温での貴金属被膜の耐久性を向上させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 貴金属又は貴金属を主成分とする合金材料からなる貴金属被膜が芯材の外周に被覆する貴金属被膜線において、上記芯材に含有する少なくとも一成分を貴金属被膜の外表面にまで実質的に拡散させないことを特徴とする貴金属被膜線。

【請求項 2】 芯材に含有する鉄族金属の少なくとも一成分を貴金属被膜の外表面にまで実質的に拡散させないことを特徴とする請求項 1 に記載する貴金属被膜線。

【請求項 3】 上記貴金属被膜の外表面と当該貴金属被膜の芯材に接している内表面との距離が実質的に等しい位置における上記一成分の濃度が、当該一成分の芯材中における濃度の 15% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載する貴金属被膜線。

【請求項 4】 上記貴金属被膜の外表面と当該貴金属被膜の芯材に接している内表面との距離が実質的に等しい位置における上記一成分の濃度が、当該一成分の芯材中における濃度の 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載する貴金属被膜線。

【請求項 5】 上記貴金属被膜の厚さが、1～10 $\mu$ m であり、上記貴金属が白金であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載する貴金属被膜線。

【請求項 6】 筒状電気絶縁体の外側面の回りに金属抵抗が形成され、当該金属抵抗の表面をガラス層が被覆し、当該筒状電気絶縁体の両端にそれぞれリードが挿嵌されて固定され、当該金属抵抗は当該リードのそれぞれに電気的に接続する抵抗体素子において、請求項 1～5 のいずれかに記載する貴金属被膜線をリードに用いていることを特徴とする抵抗体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温での耐久性が向上したリード線材料に関し、このリード線材料は、製造工程中又は使用中に高温に晒される抵抗体、センサー等のリード線に好適に用いることができる。また、本発明は、このリード線材料をリードに用いた抵抗体素子に関する。本発明に係る抵抗体素子は、感熱式空気流量計に好適に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、感熱式空気流量計に用いられる抵抗体素子は、金属抵抗に白金等の金属薄膜を用い、筒状体の外側面に薄膜を形成する薄膜型と、金属抵抗に白金等の金属細線を用い、セラミックス筒状体の外側面に巻き回す巻線型とが知られている。いずれの型であってもガラス等の保護膜で金属抵抗又は金属細線を含む筒状体を覆っている。筒状体としては、外径 0.5 mm、内径 0.3 mm、長さ 2～3 mm 程度のアルミナパイプ等のセラミックスが用いられている。

【0003】 何れの型の抵抗体素子も、流体の流量又は流速を検出する検出素子、即ち、発熱抵抗体又は温度補

償用抵抗体として好適に用いられている。このような場合、抵抗体素子は、流体中に設けられたステンレススチール等の導電性支持体に両端のリードをスポット電気溶接等することによって固着し、測定される流体が通過せしめられるガス流路中に配置する。そして、この導電性支持体は、樹脂等に固着する。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような抵抗体素子のリードとしては、従来、白金線が使われていた。しかし、白金線では、引張り強度が限られているため、リードを筒状セラミックスに挿入する工程のとき、抵抗体素子のリードを上記導電性支持体にスポット溶接をするとき、又は、抵抗体素子有感熱式流量計の部品として使用しているときなどで、リードに引っ張り応力が加わると、リードが破断することがある。また、リードとしてステンレス線を使用するときは、引張り強度は白金線より向上するが、抵抗体素子の製造工程で高温空気に晒されるため、錆びてしまい、実用できなかった。

【0005】 この解決手段として、特願平 3-268302 号で、本願発明者等は白金、白金合金等の貴金属被膜で芯材を被覆した線材を使用する抵抗体素子を提案した。しかしながら、このような線材においても、製造工程中、高温に晒されると貴金属被膜が変色したり、剥離したりすることがあった。

【0006】 そこで、このような貴金属被膜が被膜してある線材において、貴金属被膜の変色、剥離が生じることなく、高温での安定性及び耐久性を向上することが求められる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、この課題に付いて、鋭意研究した結果、貴金属被膜の変色又は剥離は、芯材成分の貴金属被膜への拡散と関連することを見出した。

【0008】 即ち、本発明によれば、貴金属又は貴金属を主成分とする合金材料からなる貴金属被膜が芯材の外周に被覆する貴金属被膜線において、上記芯材に含有する少なくとも一成分を貴金属被膜の外表面にまで実質的に拡散させないことを特徴とする貴金属被膜線が提供される。本発明において、芯材に含有する鉄族金属の少なくとも一成分を貴金属被膜の外表面にまで実質的に拡散させないことが好ましい。また、本発明において、貴金属被膜の外表面と貴金属被膜の芯材に接している内表面との距離が実質的に等しい位置における上記一成分の濃度が、この一成分の芯材中における濃度の 15% 以下であることが好ましい。

【0009】 更に、本発明において、貴金属被膜の外表面と貴金属被膜の芯材に接している内表面との距離が実質的に等しい位置における上記一成分の濃度が、この一成分の芯材中における濃度の 10% 以下であることが好ましい。更にまた、本発明において、貴金属被膜の厚さ



が、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、上記貴金属が白金であることが好ましい。

【0010】また、本発明によれば、筒状電気絶縁体の外側面の回りに金属抵抗が形成され、金属抵抗の表面をガラス層が被覆し、当該筒状電気絶縁体の両端にそれぞれリードが挿嵌されて固定され、金属抵抗はリードのそれぞれに電氣的に接続する抵抗体素子において、上記の貴金属被膜線をリードに用いていることを特徴とする抵抗体素子が提供される。

【0011】

【作用】本発明は、図1に示すように、貴金属被膜3が芯材2の外周に被覆する貴金属被膜線1であり、貴金属被膜3の変色又は剥離は、芯材成分の貴金属被膜3への拡散と関連することを見出したことと関連する。

【0012】本発明の貴金属被膜3が芯材2の外周に被覆する貴金属被膜線1では、芯材2としては、ステンレス鋼、ニッケル鉄合金、モリブデン、タングステン、錫青銅、モネルメタル等が挙げられる。現実的には、鉄、ニッケル、コバルトの鉄族金属、特に鉄、を含有する合金を用いることは好ましい。引張り強度等の機械強度が大きいからである。

【0013】また、本発明の貴金属被膜3は、白金、ロジウム、銀、パラジウム、イリジウム、金又はこれらを主成分とする合金を用いることができる。白金又は白金を主成分とする合金、を用いることが好ましい。このような例としては、白金80重量%、ロジウム20重量%からなる合金、貴金属被膜3は、抵抗体素子の製造工程における高温下での熱処理などで、芯材2が錆ることなどによる線材の劣化を防止するものである。

【0014】貴金属被膜3は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さを有することが好ましく、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の厚さであることは更に好ましい。厚さが $10 \mu\text{m}$ より大きくなると、厚くなることによる格別の効果を奏することなく、コスト高になるだけだからである。また、 $1 \mu\text{m}$ より薄いと、芯材2の劣化防止をすることが難しくなるからである。

【0015】貴金属被膜3は、芯材2の外表面に、スパッタリング、メッキ、化学蒸着、物理蒸着等の公知方法により、被覆する。また、所定寸法の貴金属パイプに芯材となる丸棒を挿入してから熱間線引き又は冷間線引きによって、貴金属被膜線1を作成してもよい。

【0016】このように貴金属被膜3を形成した後、熱処理をすることで芯材2と貴金属被膜3との接着を強化することは好ましい。このような熱処理を行うと、芯材成分が貴金属被膜3に、また、貴金属被膜成分が芯材2に、と相互に拡散することで、芯材2と貴金属被膜との接合が強化するからである。

【0017】このように芯材成分は貴金属被膜3にある程度、拡散することが好ましいのであるが、本発明は、芯材成分が貴金属被膜3へ拡散し過ぎないように制御することを特徴とする。即ち、本発明に係る貴金属被膜線

1では、芯材2に含有する少なくとも一成分を貴金属被膜3の外表面4にまで実質的に拡散させない。芯材2に含有する少なくとも一成分を貴金属被膜3の外表面4にまで実質的に拡散していると、貴金属被膜線1が高温下で劣化し、貴金属被膜3の変色又は剥離につながるからである。また、芯材成分が、貴金属被膜3の外表面4にまで拡散しなくとも、芯材2と貴金属被膜3とは接合するからである。

【0018】また、芯材2には、鉄、ニッケル等の鉄族金属が含有することが多いが、こういう芯材2では、これらの鉄族金属の少なくとも一成分を貴金属被膜3の外表面4にまで実質的に拡散させないことが好ましい。また、芯材2に含有する鉄族金属のいずれもが、貴金属被膜3の外表面4にまで実質的に拡散させないことは更に好ましい。鉄族金属が貴金属被膜3の外表面4にまで実質的に拡散していると、貴金属被膜の外表面4で、これらの鉄族金属が高温下で酸化されるからである。

【0019】本発明で、芯材成分が貴金属被膜3へ拡散し過ぎないという目安の一つとして、貴金属被膜3の外表面4と貴金属被膜3の芯材2に接している内表面5との距離が実質的に等しい位置6における上記一成分の濃度が、この一成分の芯材中における濃度の15%以下であることが好ましい。即ち、貴金属被膜3の外表面4と内表面5との中間点6又は貴金属被膜3の厚さが半分の点6における芯材成分の濃度が、その芯材成分の芯材2中における濃度の15%以下であることは好ましい。この中間点6における濃度が15%以下であれば、芯材成分が貴金属被膜3の外表面4にまで拡散しないからである。また、この中間点における芯材成分の濃度が、その芯材成分の芯材2中における濃度の10%以下であることは更に好ましい。

【0020】また、この中間点6における芯材成分の濃度が、その芯材成分の芯材2中の濃度の1%以上であることが好ましく、5%以上であることは更に好ましい。この濃度で、芯材2と貴金属被膜3との十分な接着強度が得られるからである。また、このような芯材成分の濃度分布は、実施例に詳しく説明するように、貴金属被膜線1断面をX線マイクロアナライザーによって測定することで求められる。

【0021】このように芯材成分が貴金属被膜3へ拡散し過ぎない熱処理条件としては、例えば、 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ で、3分以内であることが好ましく、熱処理時間が1分程度の短時間であることが更に好ましい。また、熱処理時間は、 $700^\circ\text{C}$ 又は $600^\circ\text{C}$ 程度というように、この熱処理温度としては比較的到低温な場合は、10分程度まで熱処理時間を長くすることができる。しかし、この熱処理時間が、 $800^\circ\text{C}$ 、30分間のように長すぎると、芯材成分が貴金属被膜3に拡散しすぎて貴金属被膜3が変色したりし、好ましくない。これらの熱処理条件は、芯材2がステンレス鋼、鉄ニッケル合金などの場

合に特にあてはまる。

【0022】以下、本発明の貴金属被膜線をリードをして用いることができる抵抗体素子10の製造方法を説明する。図2又は図3で、筒状体12の材料としては、アルミナ、石英等の電気絶縁性セラミックスが好適に用いられる。外径が0.3~1mm程度のものが実用上、好ましい。長さは、2mm前後であることが好ましい。

【0023】薄膜型抵抗体素子の製造方法は、セラミックス等の筒状体12に、スパッタリング、物理蒸着法(PVD)、化学蒸着法(CVD)、メッキ等の公知方法により金属薄膜18を形成する。図2にあるように、金属薄膜18は必ずしも筒状体12の表面に付着する必要はなく、筒状体12と金属薄膜18との間にガラス等からなる中間層を介在させることもできる。

【0024】次いで、この金属薄膜をレーザートリミング等により、スパイラル状や蛇行形状等の適当な形状に作成し、特定の抵抗値を有する薄膜抵抗18とする。感熱式流量計用抵抗体の場合の金属薄膜材料は、高純度の貴金属、特に白金が好ましい。薄膜の厚さは0.2~5μmが好ましい。薄膜の厚さと例えばスパイラルピッチを調整することによって、薄膜抵抗の抵抗値を数オームから1000オーム程度にまで調節することができる。

【0025】筒状体12にリード14を挿嵌する工程は、最終ガラス被覆工程前に行えばよく、薄膜形成工程の前、薄膜形成工程とトリミング工程との間、トリミング工程とガラス被覆工程の間の任意のときに行えばよい。

【0026】リード14は本発明に係る貴金属被膜線を適当な長さに切断して用いる。直径0.1~0.3mm程度の金属線であり、具体的には、ステンレススチール若しくはFeNi合金線に白金被膜又は白金合金被膜を施した線などが用いられる。白金とガラスとの混合ペースト等の導電性の接着剤を用いて、筒状体12の両端に挿入したリード14を接着し、固定する。こうして、導電性接着剤は、リード14と白金薄膜18とを電氣的に接続する接着部16を形成する。

【0027】なお、導電性接着剤を用いることは、必ずしも必須ではなく、筒状体12とリード14とを導電性を有しない接着剤で固定し、リード14と白金薄膜18とを導電性ペーストを塗布することで電氣的に接続してもよい。

【0028】最後に、筒状体12の回りに形成された金属薄膜18及び電氣的接続部16を覆うようにガラス等からなるガラス層19を形成する。例えば、ホウケイ酸鉛ガラスの粉末をスラリーとし、このスラリーを浸漬、ブレード塗布、スプレー塗布等によって、筒状体12の表面に付着させる。この表面に付着しているスラリーを乾燥させた後、焼成して、ガラス層19を形成する。

【0029】巻線型抵抗体素子の製造方法は、基本的に、薄膜型抵抗体素子の製造方法と同様である。ただ

し、図3にあるように、金属薄膜を形成する代わりに、白金線等の導電性の高い線18'を筒状体12の回りに巻き回し、線18'をリード14に溶接して接続することが異なる。巻線型抵抗体素子では、接着部16は導電性である必要はない。例えば、直径が0.5mmで長さが2mmの円筒形アルミナボビンに直径20μmの白金線を35μmのピッチで巻き付けると、約20オームの抵抗となる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

【0031】(実施例1)

〔抵抗体素子の作成方法〕リードの作成として、まず、直径2mmの18-8ステンレス丸棒を所定寸法の白金パイプに挿入し、次いでダイスを通し、厚さ5μmの白金で被覆された直径0.15mmの線材を作成した。この線材を、750℃で1分間、熱処理を行った。この線材を長さが20mmになるように切断し、抵抗体素子の

リードを作成した。

【0032】外径0.5mm、内径0.3mm、長さ2mmのアルミナパイプを筒状体12として用い、その外側面に厚さ0.4μmの白金薄膜を公知のスパッタリング法により形成した。次いで、この白金薄膜をレーザーにより、スパイラル状にトリミングし、抵抗値が20オームとなるように、白金薄膜18を形成した。

【0033】そして、白金薄膜18を形成した係るボビンの両端に、上記したように製造した直径0.15mmのリード14を挿入し、白金60容量%とガラス40容量%からなる白金系接着剤で接着した。これを、空气中、600℃で10分焼成し、リード14とボビン12とを固定した。この素子前駆体のボビン部分に、融点約580℃のガラスを塗布して、空气中、580℃で5分焼成してガラス層19を形成し、抵抗体素子10を得た。

【0034】この抵抗体素子10のリード14では、リードとボビンとを600℃で焼成して固定する工程及びガラス層を形成する工程で、リード表面が変色したり、貴金属被膜が剥離したりすることがなかった。また、抵抗体素子10を感熱式流量計の導電性支持体に溶接又はロウ付けをするときに支障がなかった。更に、抵抗体素子10を感熱式流量計の発熱抵抗体として、200~300℃の温度で1000時間、使用した後でも、抵抗体素子10のリード14表面は変色しなかったし、また、その貴金属被膜が剥離することもなかった。

【0035】〔線材断面の元素分析〕線材を樹脂中に埋め込んだ後、線の長軸方向に垂直な平面が表に出るように切断した。この面をアルミナの研磨材で粗仕上げし、さらにダイヤモンドの研磨材で仕上げた。その仕上げ面にカーボンを蒸着し、X線マイクロアナライザーに

セットし、線材断面の中心から外周への一次元方向における、鉄、ニッケル及び白金の分布を測定した。具体的には、管電圧 15 kV、管電流 0.01  $\mu$ m の条件で、Fe-K $\alpha$ 線、Ni-L $\alpha$ 線、Pt-M $\alpha$ 線を測定した。こうして得られた各成分が分布したチャートにおいて、白金分布のピーク位置（ピークが平らなときは、その中央位置）を白金被膜の中央とし、ここでの Fe 及び Ni の分布曲線の高さ a を読み取った。また、芯材中の Fe 及び Ni の分布曲線の高さ b を読み取り、 $a/b \times 100$  (%) を計算し、白金中への拡散割合を求めた。この線材断面の中心から外周への一次元方向における、鉄、ニッケル及び白金の分布を、図 4 に示す。この図で、白金被膜の中央における鉄の拡散割合は、約 2 % である。

【0036】（比較例 1）実施例の線材と同様の線材を、熱処理の条件のみを 800℃、30 分にして、作成した。すると、この熱処理後には、線材の表面が変色した。この線材断面の中心から外周への一次元方向における、鉄、ニッケル及び白金の分布を、実施例 1 と同様に X 線マイクロアナライザーにより測定し、その結果を図 5 に示す。この図で、白金被膜の中央における鉄の拡散割合は、約 25 % である。

【0037】（実施例 2）リードの作成として、まず、直径 2 mm の 50 Ni-Fe 丸棒を所定寸法の白金-ロジウム 20 % 合金パイプに挿入し、次いでダイスを通し、厚さ 2  $\mu$ m の白金で被覆された直径 0.2 mm の線材を作成した。この線材を、700℃で 1 分間、熱処理を行った。以下、この線材を用いて、実施例 1 と同様に、抵抗体素子 10 を作成した。リードの変色、剥離はなかった。

【0038】また、抵抗体素子 10 を感熱式流量計の導電性支持体に溶接又はろう付けをするときに支障がなかった。更に、この抵抗体素子 10 を感熱式流量計の発熱抵抗体として、200～300℃の温度で 1000 時間、使用した後でも、抵抗体素子 10 のリード 14 表面

は変色しなかったし、また、その貴金属被膜が剥離することもない。

#### 【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る貴金属被膜では、芯材に含有する少なくとも一成分を貴金属被膜の外表面にまで実質的に拡散させないことにより、貴金属被膜の変色又は剥離を防止し、高温での貴金属被膜の耐久性を向上させることができる。また、このような貴金属被膜を抵抗体素子のリードに用いることにより、抵抗体素子の耐久性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の貴金属被膜線の断面図である。

【図 2】本発明が適用される薄膜型抵抗体素子の一具体例を示す縦断面図である。

【図 3】本発明が適用される巻線型抵抗体素子の一具体例を示す縦断面図である。

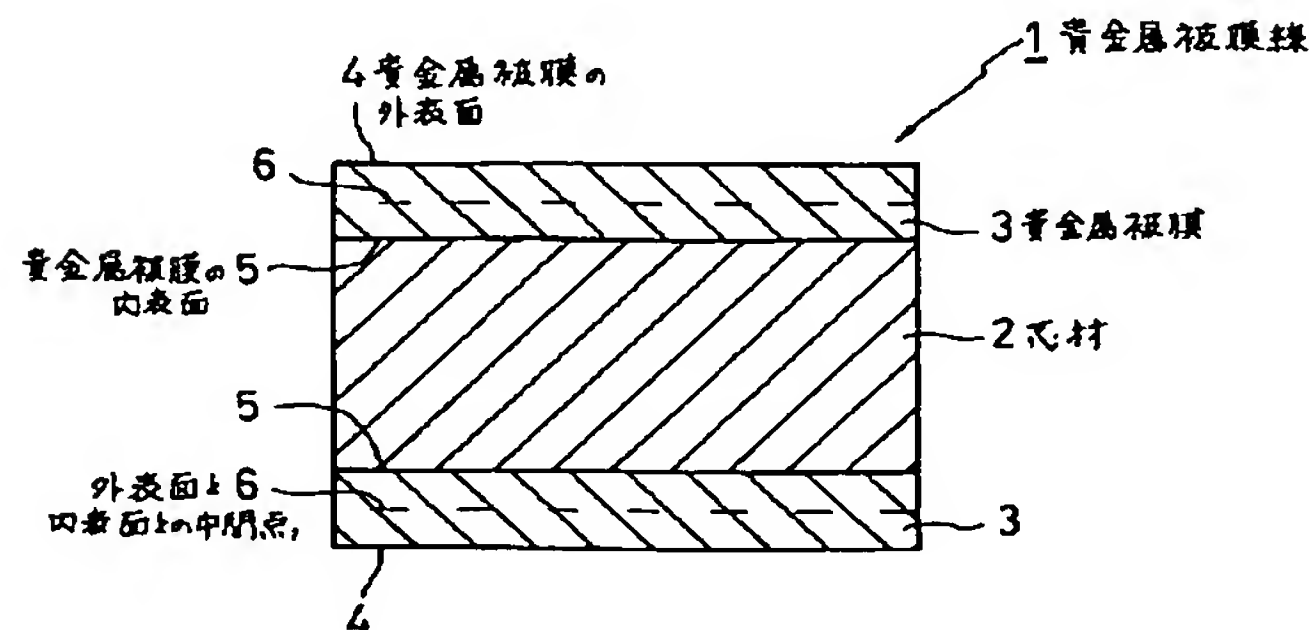
【図 4】本発明の貴金属被膜線の一具体例での鉄、ニッケル、白金の分布である。

【図 5】貴金属被膜線の一比較例での鉄、ニッケル、白金の分布である。

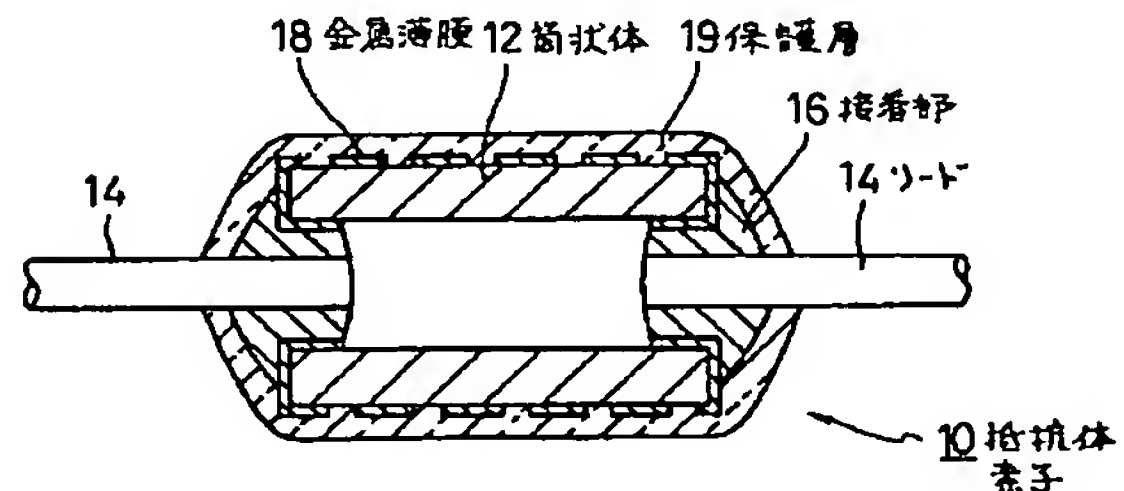
#### 【符号の説明】

- 1 貴金属被膜線
- 2 芯材
- 3 貴金属被膜
- 4 貴金属被膜外表面
- 5 貴金属被膜内表面
- 6 外表面と内表面との中間点
- 10 抵抗体素子
- 12 筒状体
- 14 リード
- 16 接着部
- 18 金属薄膜
- 18' 金属細線
- 19 ガラス層

【図 1】

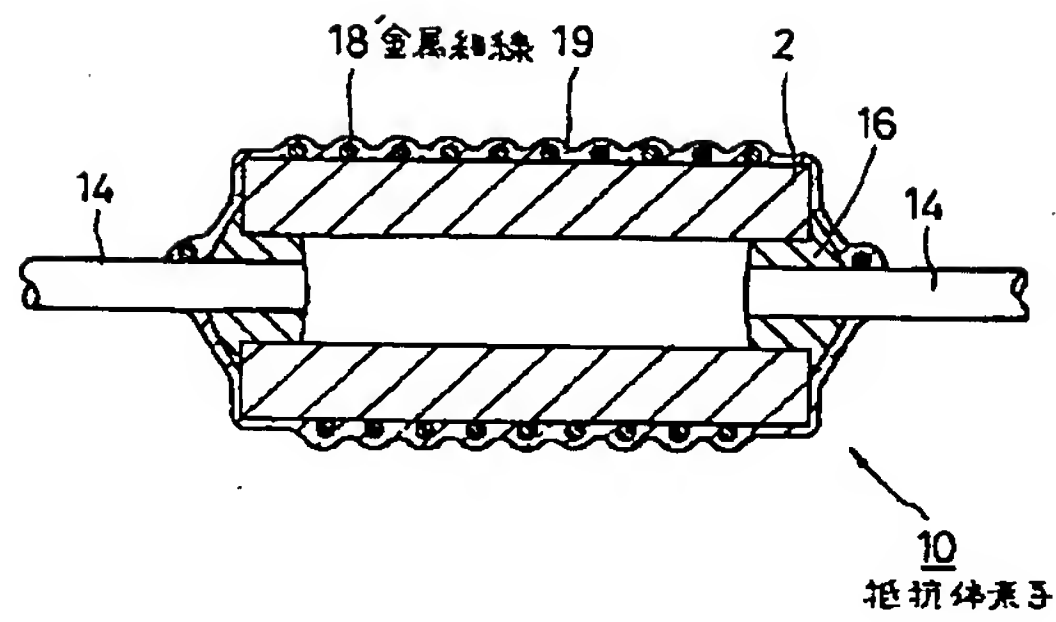


【図 2】

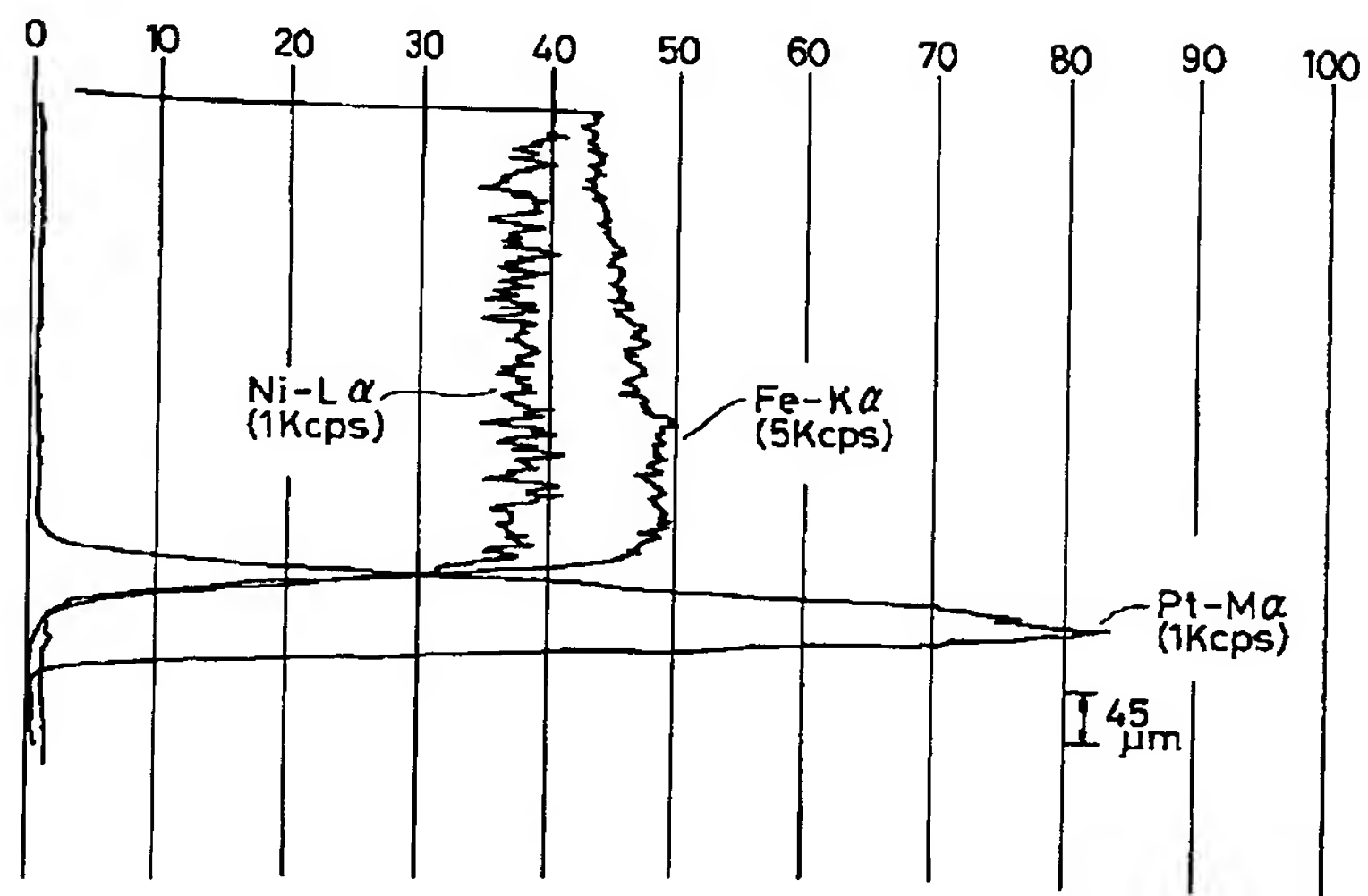




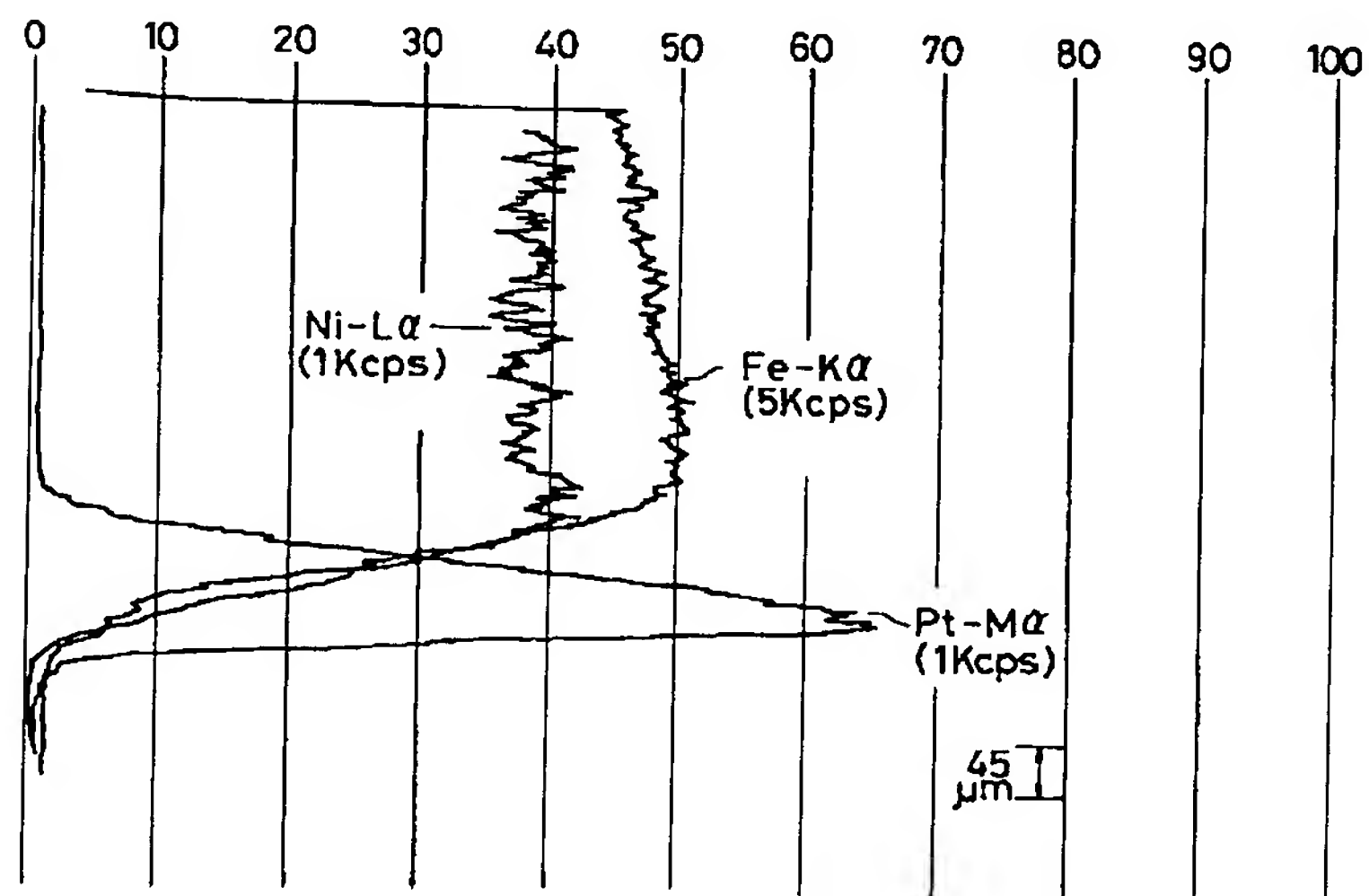
【図3】



【図4】



【図5】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 C	17/12	8834-5 E		
	17/24	8834-5 E		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**